

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101165057 B

(45) 授权公告日 2011.04.27

(21) 申请号 200610032425.6

A01N 47/38(2006.01)

(22) 申请日 2006.10.19

A01P 13/00(2006.01)

(73) 专利权人 湖南化工研究院

地址 410007 湖南省长沙市芙蓉中路二段
251号

(56) 对比文件

CN 1193319 A, 1998.09.16, 说明书第5页第
5行反应式.

EP 0563384 A1, 1993.10.06, 第29、31页
Table 1.

(72) 发明人 黄明智 任叶果 黄路 雷满香
胡礼 任竞 柳爱平 欧晓明
王晓光 刘兴平

审查员 吴昊

(74) 专利代理机构 湖南兆弘专利事务所 43008
代理人 杨慧

(51) Int. Cl.

C07D 239/46(2006.01)

C07D 403/04(2006.01)

C07D 403/10(2006.01)

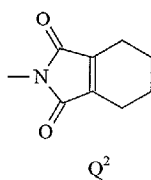
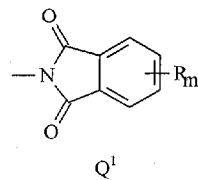
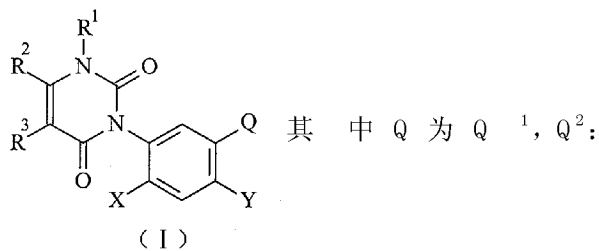
权利要求书 2页 说明书 11页

(54) 发明名称

除草的 N³-取代苯基脲嘧啶类化合物

(57) 摘要

本发明公开了通式(I)所示
的 N³-取代苯基脲嘧啶类化合物。



本发明化合物在 75g ai/ha 的剂量下苗前土壤处
理或苗后茎叶处理时,对苘麻、藜、凹头苋等双子
叶杂草表现出除草活性,防效 ≥ 80%;对马唐、稗
草和狗尾草等部分单子叶杂草也有一定的防效。

1. N³-取代苯基脲嘧啶类化合物,其特征化合物为:

5,6-二氯-2-(2-氯-5-(3-甲基-2,6-二氧-4-(三氟甲基)-2,3-二氢嘧啶-1(6H)-基)苯基)异吲哚啉-1,3-二酮;

2-(2-氯-4-氟-5-(3-甲基-2,6-二氧-4-(三氟甲基)-2,3-二氢嘧啶-1(6H)-基)苯基)-4,5,6,7-四氢-2H-异吲哚-1,3-二酮;

2-(2,4-二氯-5-(3-甲基-2,6-二氧-4-(三氟甲基)-2,3-二氢嘧啶-1(6H)-基)苯基)异吲哚啉-1,3-二酮;

2-(4-氯-3-(3-甲基-2,6-二氧-4-(三氟甲基)-2,3-二氢嘧啶-1(6H)-基)苯基)异吲哚啉-1,3-二酮;

2-(2-氯-5-(3-甲基-2,6-二氧-4-(三氟甲基)-2,3-二氢嘧啶-1(6H)-基)苯基)-4-硝基异吲哚啉-1,3-二酮;

2-(2-氯-5-(3-甲基-2,6-二氧-4-(三氟甲基)-2,3-二氢嘧啶-1(6H)-基)苯基)-4-甲基异吲哚啉-1,3-二酮;

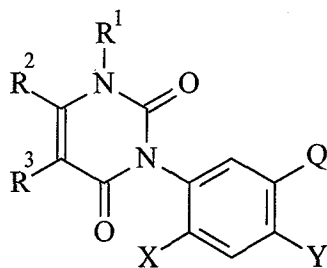
2-(4-氯-3-(3-甲基-2,6-二氧-4-(三氟甲基)-2,3-二氢嘧啶-1(6H)-基)苯基)-4,5,6,7-四氢-2H-异吲哚-1,3-二酮;

2-(4-氯-2-氟-5-(3-甲基-2,6-二氧-4-(三氟甲基)-2,3-二氢嘧啶-1(6H)-基)苯基)-4,5,6,7-四氢-2H-异吲哚-1,3-二酮;

2-(5-(3-氨基-2,6-二氧-4-(三氟甲基)-2,3-二氢嘧啶-1(6H)-基)-2-氯-4-氟苯基)-4,5,6,7-四氢-2H-异吲哚-1,3-二酮。

2. 式(I)所述的N³-取代苯基脲嘧啶类化合物的制备方法,其特征在于:

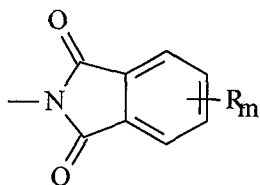
N³-取代苯基脲嘧啶类化合物,其具有通式(I)所示结构:



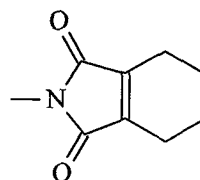
(I)

其中

Q 为 (Q¹), (Q²):



(Q¹)



(Q²)

R¹ 为氢, C₁-C₄ 烷基, 氨基;

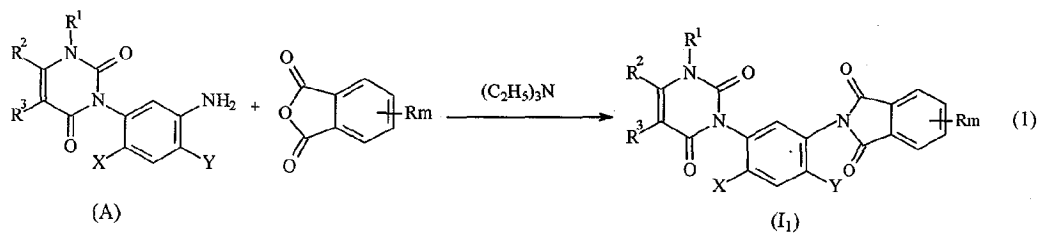
R² 为氢, C₁-C₆ 的卤代烷基;

R³ 为氢, C₁-C₆ 的烷基;

R_m 为一取代或多取代、相同或不同的氢, 烷基, 硝基, 氨基, 卤素; m 表示取代基的数目可选 1, 2, 3, 4;

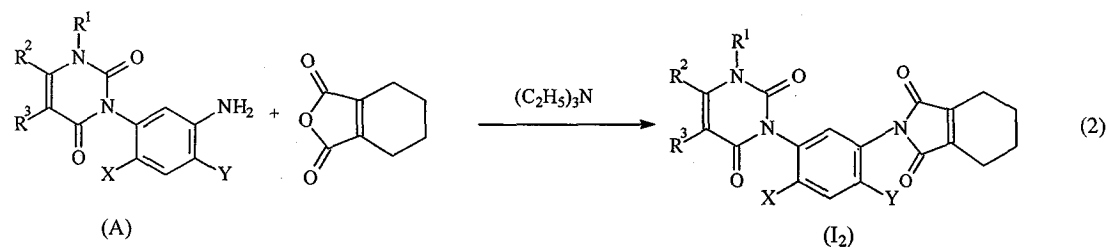
X、Y 为氢, 氟和氯;

当通式 (I) 中的 Q 为 (Q¹) 时制备 (I₁) 化合物的方法是:



原料 (A) 在溶剂中, 加入相应的取代苯酐, 加热至 30 ~ 150°C, 搅拌反应 1 ~ 12 小时得到 (I₁), 其中溶剂是冰乙酸; 摩尔比为 A : 取代苯酐 = 1 : 1.2; 温度是溶剂回流温度; 反应时间为 3 小时;

当本发明通式 (I) 中的 Q 为 (Q²) 时制备 (I₂) 化合物的方法是:



原料 (A) 在溶剂中, 加入相应的四氢苯酐, 加热至 30 ~ 150°C, 搅拌反应 1 ~ 12 小时得到 (I₂), 其中溶剂是冰乙酸; 摩尔比为 A : 四氢苯酐 = 1 : 1.2; 温度是溶剂回流温度; 反应时间为 3 小时。

3. 根据权利要求 1 所述的 N³-取代苯基嘧啶类化合物的用途, 其特征在于: 对阔叶杂草和单子叶杂草具有除草活性。

除草的 N³- 取代苯基脲嘧啶类化合物

[0001] 技术领域：本发明涉及用作除草剂的 N³- 取代苯基脲嘧啶类化合物及其制备方法。

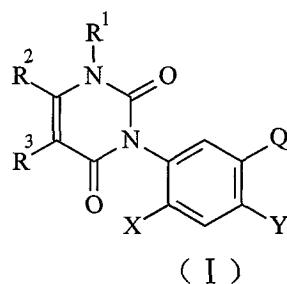
[0002] 背景技术：据文献报道脲嘧啶类原卟啉原氧化酶抑制剂，具有高效的除草活性，国外已有不少专利报导，相关的专利已数百计，例如：US 6262291、US6239074、US 6345714、US 6245715、WO 0050409、WO 9827082、WO 9827083、WO 9827088EP 881223、WO 9931091、EP 0908457、WO 9914216、EP 408362 等。其结构上的优化组合设计主要是基于脲嘧啶环 3- 位氮原子上基团的变化，到目前为止，已报道的有 N³- 脂肪类脲嘧啶、N³- 单苯环类脲嘧啶、N³- 单杂环类脲嘧啶、N³- 多芳环类脲嘧啶、N³- 苯并杂环类脲嘧啶、N³- 苯环类苯并杂环脲嘧啶、N³- 杂环类苯并杂环脲嘧啶等多种类型。随着社会的发展和对环境要求的提高，

[0003] 需要进一步开发对环境和后茬作物更安全、除草效果更好、生产成本和农用成本更低以及具有不同作用方式的新化合物。

[0004] 发明内容：本发明的目的是提供一种用作除草剂的 N³- 取代苯基脲嘧啶类化合物及其制备和应用方法。

[0005] 本发明用结构通式 (I) 表示：

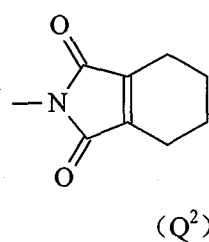
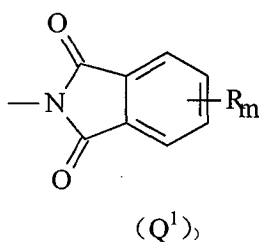
[0006]



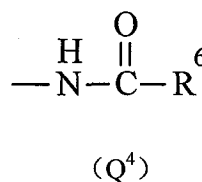
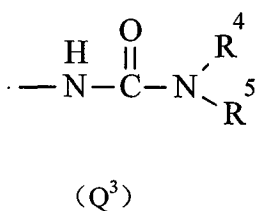
[0007] 其中

[0008] Q 为 (Q¹), (Q²), (Q³), (Q⁴) :

[0009]



[0010]



[0011] R¹ 为氢, C₁-C₄ 烷基, 氨基；

[0012] R^2 为氢, C_1-C_6 的卤代烷基;

[0013] R^3 为氢, C_1-C_6 的烷基;

[0014] R_m 为一取代或多取代、相同或不同的氢, 烷基, 硝基, 氨基, 卤素; m 表示取代基的数目可选 1, 2, 3, 4;

[0015] R^4, R^5 为相同或不同的氢, (C_1-C_6) 直链或支链烷基, (C_1-C_6) 卤代烷基, 取代苯基;

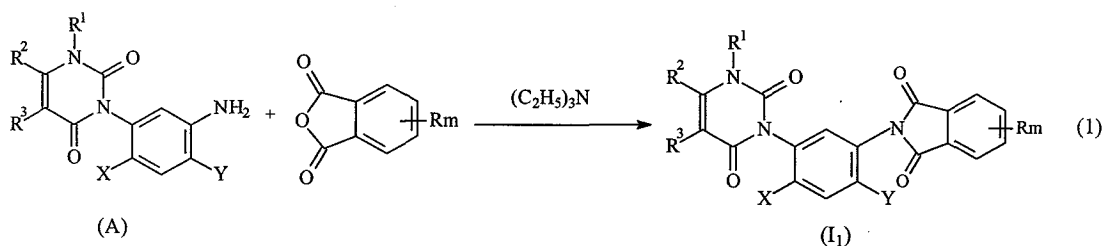
[0016] R^6 为芳氧烷基, 取代苯基;

[0017] X、Y 为氢, 卤素, 卤素指氟和氯;

[0018] 本发明中通式 (I) 化合物的制备方法如下:

[0019] 当本发明通式 (I) 中的 Q 为 Q^1 时制备 (I_1) 化合物的方法是:

[0020]



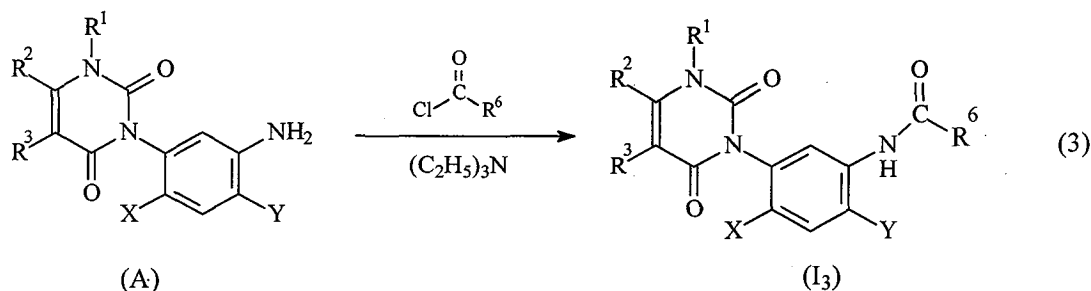
[0021] 原料 (A) 在适当溶剂中, 加入相应的取代苯酐, 加热至 $30 \sim 150^\circ\text{C}$, 搅拌反应 1 ~ 12 小时得到 (I_1)。其中较好的溶剂是冰乙酸; 较好的摩尔比为 A : 取代苯酐 = 1 : 1.2; 较佳的温度是溶剂回流温度; 较优的反应时间为 3 小时。

[0022] 当本发明通式 (I) 中的 Q 为 (Q^2) 时制备 (I_2) 化合物的方法是:

[0023] 原料 (A) 在适当溶剂中, 加入相应的四氢苯酐, 加热至 $30 \sim 150^\circ\text{C}$, 搅拌反应 1 ~ 12 小时得到 (I_2)。其中较好的溶剂是冰乙酸; 较好的摩尔比为 A : 四氢苯酐 = 1 : 1.2; 较佳的温度是溶剂回流温度; 较优的反应时间为 3 小时。

[0024] 当本发明通式 (I) 中的 Q 为 Q^3 时制备 (I_3) 化合物的方法是:

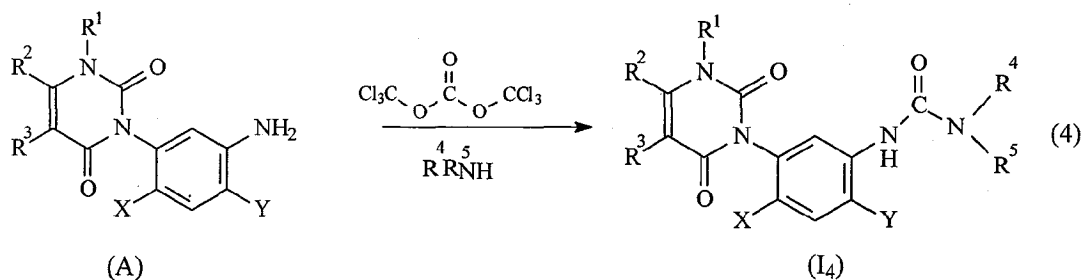
[0025]



[0026] 在适当溶剂中加入一定量的原料 (A) 和三乙胺, 冰水冷却下滴加相应量的酰氯, 滴加完毕在一定的温度下反应 1-12 小时得到目标化合物 (I_3), 较好的溶剂是二氯乙烷; 较好的摩尔比为 A : 酰氯 : 三乙胺 = 1 : 1 : 1.1; 较佳的反应温度为 25°C 左右; 较优的反应时间为 2 小时;

[0027] 当本发明通式 (I) 中的 Q 为 Q^4 时制备 (I_4) 化合物的方法是:

[0028]



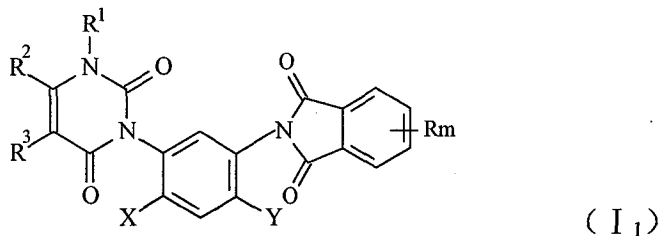
[0029] 采用一锅法合成三取代脲,即在溶剂中加入一定量的固体光气,然后在氮气保护下滴加相应量的原料 A 和三乙胺,室温下反应半小时,再次滴加相应量的二取代胺和三乙胺,滴加完毕在一定的温度下反应 1-12 小时得到目标化合物 (I₄)。上述反应中较好的溶剂是二氯乙烷;较好的摩尔比为 A : C(R⁴R⁵NH) : 固体光气 : 三乙胺 = 1 : 1 : 0.35 : 4;较佳的反应温度为 25℃ 左右;较优的反应时间为半小时;

[0030] 原料 (A) 可采用 US 4859229, US 6403534 描述的方法合成得到。

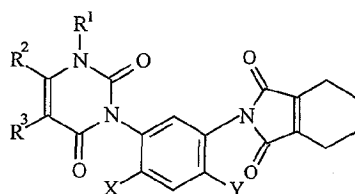
[0031] 合成的部分如通式 (I) 所示的本发明化合物的物化性质见表 1。

[0032] 表 1 : 部分如通式 (I) 所示的本发明化合物的化学结构与熔点

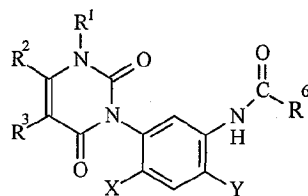
[0033]



化合物	Y	X	R ¹	R ²	R ³	R _m	m.p.(°C)
I ₁ -01	Cl	Cl	CH ₃	CF ₃	H	H	227.3~230.0
I ₁ -02	H	Cl	CH ₃	CF ₃	H	H	128.6~129.5
I ₁ -03	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	H	212.8~213.7
I ₁ -04	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	4-NO ₂	140.8~143.1
I ₁ -05	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	4,5-2Cl	139.2~139.7
I ₁ -06	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	4-CH ₃	113.9~114.1

(I₂)

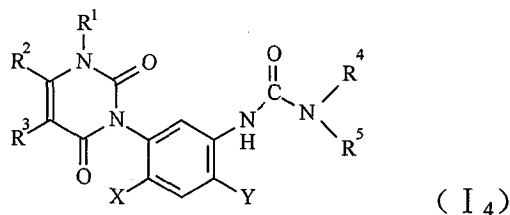
化合物	Y	X	R ¹	R ²	R ³	m.p.(°C)
I ₂ -01	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	125.5~127.4
I ₂ -02	H	Cl	CH ₃	CF ₃	H	149.5~151.8
I ₂ -03	Cl	F	CH ₃	CF ₃	H	145.5~147.6
I ₂ -04	F	Cl	CH ₃	CF ₃	H	182.9-183.8
[0034] I ₂ -05	Cl	F	NH ₂	CF ₃	H	124.7-126.3
I ₂ -06	F	Cl	NH ₂	CF ₃	H	151.2-153.1

(I₃)

化合物	Y	X	R ¹	R ²	R ³	R ⁶	m.p.(°C)
I ₃ -01	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	C ₆ H ₄ (2-Cl)	182.2-184.2
I ₃ -02	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	C(CH ₃) ₂ CH ₂ Cl	152.0-153.8
I ₃ -03	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	C ₆ H ₄ (2-Br)	161.8-163.2
I ₃ -04	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	C ₆ H ₄ (2,4-2F)	166.0-167.1
I ₃ -05	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	C ₆ H ₄ (4-NO ₂)	192.5-194.8
I ₃ -06	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	C ₆ H ₄ (3-Cl)	164.1-164.8
I ₃ -07	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH ₂ CH ₂ Cl	251.3-252.0
I ₃ -08	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH ₂ -Ph	161.2-163.5
I ₃ -09	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH ₂ C ₆ H ₄ (2-CH ₃)	167.9-168.1
I ₃ -10	Cl	F	CH ₃	CF ₃	H	C(CH ₃) ₂ CH ₂ Cl	267.5-269.0

[0035]

I ₃ -11	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH ₂ C ₆ H ₄ (4-OCH ₃)	177.1-179.2
I ₃ -12	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH ₂ OC ₆ H ₄ (2-F)	177.6~178.3
I ₃ -13	Cl	F	CH ₃	CF ₃	H	CH ₂ OC ₆ H ₄ (4-COOCH ₃)	166.2~167.6
I ₃ -14	Cl	F	CH ₃	CF ₃	H	CH(CH ₃)OC ₆ H ₄ (3-F)	淡黄色粘稠液
I ₃ -15	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH(CH ₃)OC ₆ H ₄ (3-F)	176.3~177.2
I ₃ -16	Cl	F	CH ₃	CF ₃	H	CH(CH ₃)OC ₆ H ₄ (2-CH ₃)	淡黄色粘稠液
I ₃ -17	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH(CH ₃)OC ₆ H ₄ (3-CH ₃ -4-Cl)	淡黄色粘稠液
I ₃ -18	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH(CH ₃)OC ₆ H ₄ (3-F)	>250
I ₃ -19	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH(OC ₆ H ₄ (3-F)) ₂	137.3~139.0
I ₃ -20	Cl	F	CH ₃	CF ₃	H	CH(CH ₃)OC ₆ H ₄ (3-CH ₃)	淡黄色粘稠液
I ₃ -21	Cl	F	CH ₃	CF ₃	H	CH(CH ₃)OC ₆ H ₄ (3,5-2CH ₃)	淡黄色粘稠液
I ₃ -22	Cl	F	CH ₃	CF ₃	H	CH(CH ₃)OC ₆ H ₄ (3-Cl)	168.4~169.9
I ₃ -23	Cl	F	CH ₃	CF ₃	H	CH(CH ₃)OC ₆ H ₄ (3-CH ₃ -4-Cl)	淡黄色粘稠液
I ₃ -24	Cl	F	CH ₃	CF ₃	H	CH(CH ₃)OC ₆ H ₄ (4-CH ₃)	淡黄色粘稠液



化合物	Y	X	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	m.p.(°C)
I ₄ -01	Cl	F	CH ₃	CF ₃	H	C ₃ H _{7-n}	C ₃ H _{7-n}	黄色粘稠液
I ₄ -02	Cl	F	CH ₃	CF ₃	H	C ₃ H _{7-i}	C ₃ H _{7-i}	黄色粘稠液
I ₄ -03	Cl	F	CH ₃	CF ₃	H	C ₄ H _{9-n}	C ₄ H _{9-n}	黄色粘稠液
I ₄ -04	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	C ₃ H _{7-n}	C ₃ H _{7-n}	黄色粘稠液
I ₄ -05	Cl	F	CH ₃	CF ₃	H	H	C ₆ H ₄ (2-F)	241.5~242.8
I ₄ -06	Cl	F	CH ₃	CF ₃	H	H	C ₆ H ₄ (4-OCF ₃)	251.7~253.4

[0036] 本发明通式 (I) 化合物相对现有化合物对环境和后茬作物更安全、在苗前苗后使用,能有效控制双子叶杂草,除草效果好,而且利用现有技术和易得原料生产本发明,具有工艺路线成熟、生产安全、经济等特点。

具体实施方式:

[0037] 实施例 1:2-(2-氯-5-(3-甲基-2,6-二氧-4-(三氟甲基)-2,3-二氢嘧啶-1(6H)-基)苯基)异吲哚啉-1,3-二酮(化合物 I₁-03)的制备。

[0038] 在带冷凝管的 100mL 圆底烧瓶中加入 3.20g(10mmol) 中间体 3-(3-氨基-4-氯苯基)-1-甲基-6-(三氟甲基)嘧啶-2,4(1H,3H)-二酮,30mL 冰乙酸中,加入 1.62g 邻苯

二甲酸酐,然后加热回流 3h。冷却,倾入到 200mL 冰水中,过滤,水洗,干燥,经乙酸乙酯:石油醚(3:1)重结晶得 2-(2-氯-5-(3-甲基-2,6-二氧-4-(三氟甲基)-2,3-二氢嘧啶-1(6H)-基)苯基)异吲哚啉-1,3-二酮白色固体 2.95g(mp:128.6~129.5°C),含量 96%,收率 63%。

[0039] $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm}) \delta$: 3.56(s, 3H, NCH_3), 6.38(s, 1H, =CH), 7.26~8.42(m, 7H, ArH).

[0040] 实施例 2: 5,6-二氯-2-(2-氯-5-(3-甲基-2,6-二氧-4-(三氟甲基)-2,3-二氢嘧啶-1(6H)-基)苯基)异吲哚啉-1,3-二酮(化合物 I₁-05)的制备。

[0041] 在带冷凝管的 100mL 圆底烧瓶中加入 4.80g(15mmol) 中间体 3-(3-氨基-4-氯苯基)-1-甲基-6-(三氟甲基)嘧啶-2,4(1H,3H)-二酮, 30mL 冰乙酸中, 加入 3.9g 4,5-二氯邻苯二甲酸酐, 然后加热回流 3h。冷却, 倾入到 300mL 冰水中, 过滤, 水洗, 干燥, 经乙酸乙酯: 石油醚(3:1)重结晶得 5,6-二氯-2-(2-氯-5-(3-甲基-2,6-二氧-4-(三氟甲基)-2,3-二氢嘧啶-1(6H)-基)苯基)异吲哚啉-1,3-二酮白色固体 5.20g(mp:139.2~139.7°C), 含量 97%, 收率 65%。

[0042] $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm}) \delta$: 3.56(s, 3H, NCH_3), 6.37(s, 1H, =CH), 7.26~8.06(m, 5H, ArH)

[0043] 实施例 3: 2-(2-氯-4-氟-5-(3-甲基-2,6-二氧-4-(三氟甲基)-2,3-二氢嘧啶-1(6H)-基)苯基)-4,5,6,7-四氢-2H-异吲哚-1,3-二酮(化合物 I₂-03)的制备。

[0044] 在带冷凝管的 100mL 圆底烧瓶中加入 3.37g(10mmol) 中间体 3-(5-氨基-4-氯-2-氟苯基)-1-甲基-6-(三氟甲基)嘧啶-2,4(1H,3H)-二酮, 30mL 冰乙酸中, 加入 1.67g 3,4,5,6-四氢邻苯二甲酸酐, 然后加热回流 3h。冷却, 倾入到 200mL 冰水中, 过滤, 水洗, 干燥, 经乙酸乙酯: 石油醚(3:1)重结晶得 2-(2-氯-4-氟-5-(3-甲基-2,6-二氧-4-(三氟甲基)-2,3-二氢嘧啶-1(6H)-基)苯基)-4,5,6,7-四氢-2H-异吲哚-1,3-二酮白色固体 2.82g(mp:145.5~147.6°C), 含量 97%, 收率 58%。

[0045] $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm}) \delta$: 1.81~1.84(s, 4H, cyclohexene), 2.42~2.43(s, 4H, cyclohexene), 3.54(s, 3H, NCH_3), 6.35(s, 1H, =CH), 7.20~7.23(d, J = 7.2Hz, 1H, ArH), 7.42~7.45(d, J = 9.3Hz, 1H, ArH).

[0046] 实施例 4: 3-氯-N-(2-氯-4-氟-5-(3-甲基-2,6-二氧-4-(三氟甲基)-2,3-二氢嘧啶-1(6H)-基)苯基)-2,2-二甲基丙酰胺(化合物 I₃-10)的制备。

[0047] 在 100mL 圆底烧瓶中加入 1.35g(4.0mmol) 中间体 3-(5-氨基-4-氯-2-氟苯基)-1-甲基-6-(三氟甲基)嘧啶-2,4(1H,3H)-二酮、30mL 二氯乙烷和 0.45g(4.4mmol) 三乙胺, 磁力搅拌, 冰水冷却下, 慢慢滴加 0.62g(4.0mmol) 氯代特戊酰氯, 滴加完毕在室温下反应 2h。反应液中加入 100mL 水, 分出有机层, 有机层依次用水、和饱和盐水洗涤, 无水硫酸钠干燥, 经减压脱溶, 硅胶柱层析, 得到 1.34g 淡黄色固体 3-氯-N-(2-氯-4-氟-5-(3-甲基-2,6-二氧-4-(三氟甲基)-2,3-二氢嘧啶-1(6H)-基)苯基)-2,2-二甲基丙酰胺(mp: 267.5-269.0°C)。含量 95%, 收率 70%。

[0048] $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm}) \delta$: 1.39(s, 6H, 2CH_3), 3.55(s, 3H, NCH_3), 6.34(s, 1H, =CH), 3.67(s, 2H, CH_2), 7.31(d, J = 8.7, 1H, ArH), 8.07(s, 1H, NH), 8.50(d, J = 7.5Hz, 1H, ArH)

[0049] 实施例 5: N-(2-氯-4-氟-5-(3-甲基-2,6-二氧-4-(三氟甲基)-2,3-二氢嘧

啉-1(6H)-基)苯基)-2-(3-氟苯氧)丙酰胺(化合物 I₃-14)的制备。

[0050] 在100mL圆底烧瓶中加入1.35g(4.0mmol)中间体3-(5-氨基-4-氯-2-氟苯基)-1-甲基-6-(三氟甲基)嘧啶-2,4(1H,3H)-二酮、30mL二氯乙烷和0.45g(4.4mmol)三乙胺,磁力搅拌,冰水冷却下,慢慢滴加0.8g(4.0mmol)2-间氟苯氧丙酰氯,滴加完毕在室温下反应2h。反应液中加入100mL水,分出有机层,有机层依次用水、和饱和盐水洗涤,无水硫酸钠干燥,经减压脱溶,硅胶柱层析,得到1.44g淡黄色粘稠物,N-(2-氯-4-氟-5-(3-甲基-2,6-二氧-4-(三氟甲基)-2,3-二氢嘧啶-1(6H)-基)苯基)-2-(3-氟苯氧)丙酰胺。含量93%,收率67%。

[0051] ¹H NMR(CDCl₃, ppm) δ :1.65 ~ 1.68(d, J = 6.9, 3H, CHCH₃), 3.55(s, 3H, NCH₃), 4.79 ~ 4.82(q, J = 6.9, 1H, CHCH₃), 6.36(s, 1H, = CH), 6.69 ~ 7.32(m, 5H, ArH), 8.51 ~ 8.54(dd, J = 7.2, 2.7Hz, 1H, ArH), 8.84 ~ 8.85(s, 1H, NH).

[0052] 实施例6:1,1-二丁基-3-(2-氯-4-氟-5-(3-甲基-2,6-二氧-4-(三氟甲基)-2,3-二氢嘧啶-1(6H)-基)苯基)脲(化合物 I₄-03)的制备。

[0053] 向装有干燥管的250mL三口烧瓶中加入80mL二氯乙烷和0.44g(1.48mmol)固体光气,搅拌溶解后氮气保护下滴加1.35g(4mmol)中间体3-(5-氨基-4-氯-2-氟苯基)-1-甲基-6-(三氟甲基)嘧啶-2,4(1H,3H)-二酮和0.8g(8mmol)三乙胺的二氯乙烷溶液40mL,30min滴完,滴毕于室温反应30min,再次滴加0.52g(4mmol)二正丁胺和0.8g(8mmol)三乙胺的二氯乙烷溶液40mL,30min滴完,室温反应30min。将反应液水洗(100mL×3),有机层依次用水、饱和碳酸钠水溶液和饱和盐水洗涤,经无水硫酸镁干燥,减压脱溶得到1.7g油状物,柱层析黄色油状物1.09g,即1,1-二丁基-3-(2-氯-4-氟-5-(3-甲基-2,6-二氧-4-(三氟甲基)-2,3-二氢嘧啶-1(6H)-基)苯基)脲,含量95%,收率53%。

[0054] ¹H NMR(CDCl₃, ppm) δ :0.94 ~ 0.99(t, J = 7.2Hz, 6H, 2CH₃), 1.33 ~ 1.41(m, 4H, 2CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.57 ~ 1.67(m, 4H, 2CH₂CH₂CH₂CH₃), 3.27 ~ 3.32(t, J = 7.5Hz, 4H, 2CH₂CH₂CH₂CH₃), 3.53(s, 3H, NCH₃), 6.33(s, 1H, = CH), 6.99(s, 1H, NH), 7.26 ~ 7.29(d, J = 8.4Hz, 1H, ArH), 8.41 ~ 8.44(d, J = 7.5Hz, 1H, ArH).

[0055] 实施例7:1-(2-氯-4-氟-5-(3-甲基-2,6-二氧-4-(三氟甲基)-2,3-二氢嘧啶-1(6H)-基)苯基)-3-4-(三氟甲氧基)苯基)脲(化合物 I₄-06)的制备。

[0056] 向装有干燥管的250mL三口烧瓶中加入150mL二氯乙烷和0.9g(1.96mmol)固体光气,搅拌溶解后氮气保护下滴加1.70g(8mmol)中间体3-(5-氨基-4-氯-2-氟苯基)-1-甲基-6-(三氟甲基)嘧啶-2,4(1H,3H)-二酮和1.6g(16mmol)三乙胺的二氯乙烷溶液70mL,40min滴完,滴毕于室温反应30min,再次滴加1.4g(8mmol)对三氟甲氧基苯胺和1.6g(16mmol)三乙胺的二氯乙烷溶液60mL,40min滴完,室温反应30min。将反应液水洗(150mL×3),有机层依次用水、饱和碳酸钠水溶液和饱和盐水洗涤,经无水硫酸镁干燥,减压脱溶,柱分得到白色固体5.5g,1-(2-氯-4-氟-5-(3-甲基-2,6-二氧-4-(三氟甲基)-2,3-二氢嘧啶-1(6H)-基)苯基)-3-4-(三氟甲氧基)苯基)脲(mp:251.7 ~ 253.4°C)。含量97%,收率62%。

[0057] ¹H NMR(CDCl₃, ppm) δ :3.56(s, 3H, NCH₃), 6.38(s, 1H, = CH), 6.84 ~ 7.52(m, 4H, ArH), 7.26(d, J = 9.3Hz, 1H, ArH), 8.28(d, J = 7.2Hz, 1H, ArH)

[0058] 应用实施例1:盆栽除草试验

[0059] 准确称取本发明化合物,用适宜的溶剂溶解后,加少量乳化剂,再加蒸馏水定容至 10ml 采用适当喷雾机喷洒,折合单位面积药量为 75gai/ha。在截面积 64cm² 的塑料盆钵中定量装土,压平,浇透水,选取籽粒饱满、大小一致的双子叶选用藜 (*Chenopodium album*)、苘麻 (*Abutilon theophrasti*)、凹头苋 (*Amaranthus ascedense*),单子叶选用马唐 (*Digitaria sanguinalis*)、稗草 (*Echinochloa crus-galli*)、狗尾草 (*Setaria viridis*),分单、双子叶植物分钵栽种,各占钵面积的 1/3,覆 1cm 厚细土并淋水,置于温室培养。待单子叶试材长至 1 叶 1 心期、双子叶试材长至 2 片真叶期,用药液进行苗后茎叶喷雾处理,试材播种次日进行苗前土壤处理。随后放回温室。15 天后目测地上部生长情况,按照下式计算生长抑制率:

[0060] 生长抑制率 (%) = 100 * (对照株高 - 处理株高) / 对照株高

[0061] 根据生长抑制率进行除草活性分级:

[0062] ++, > 80% ;+, 80 ~ 50% ;-, < 50%。

[0063] 表 2:盆栽除草试验结果

[0064]

化合物	土壤处理 (75 g ai/ha)						茎叶处理 (75 g ai/ha)					
	苘麻	藜	凹头苋	马唐	稗草	狗尾草	苘麻	藜	凹头苋	马唐	稗草	狗尾草
I ₁ -01	+	+	+	-	-	-	++	++	++	+	+	+
I ₁ -02	++	++	++	-	-	-	++	++	++	+	-	+
I ₁ -03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

	I ₁ -04	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+	
	I ₁ -05	-	-	-	-	-	++	+	++	-	-	-	
	I ₁ -06	-	-	-	-	-	++	+	++	-	-	-	
	I ₂ -01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	I ₂ -02	-	-	-	-	-	++	++	++	-	-	-	
	I ₂ -03	++	-	++	-	-	++	++	++	++	++	++	
	I ₂ -04	-	-	-	-	-	++	++	++	-	-	-	
	I ₂ -05	-	-	-	-	-	++	++	++	-	-	-	
	I ₂ -06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	I ₃ -01	-	++	++	++	-	++	++	++	+	+	+	
	I ₃ -02	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	
	I ₃ -03	-	-	-	-	-	++	++	-	-	-	-	
	I ₃ -04	-	-	-	-	-	++	++	-	-	-	-	
	I ₃ -05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	I ₃ -06	-	-	-	-	-	++	++	-	-	-	-	
	I ₃ -07	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	
	I ₃ -08	-	-	-	-	-	++	++	-	-	-	-	
[0065]	I ₃ -09	-	-	-	-	-	++	++	-	-	-	-	
	I ₃ -10	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	
	I ₃ -11	-	-	-	-	-	++	++	-	-	-	-	
	I ₃ -12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	I ₃ -13	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	
	I ₃ -14	+	++	++	++	++	++	++	++	+	-	+	
	I ₃ -15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	I ₃ -16	+	++	++	-	-	++	++	++	+	+	+	
	I ₃ -17	-	+	-	-	-	++	++	++	-	-	-	
	I ₃ -18	++	+	++	++	-	+	++	++	++	+	+	
	I ₃ -19	-	-	-	-	-	++	++	-	-	-	-	
	I ₃ -20	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	
	I ₃ -21	+	++	++	++	+	++	++	++	++	+	++	
	I ₃ -22	-	++	++	+	+	+	++	++	++	+	+	+
	I ₃ -23	-	++	++	+	+	+	++	++	++	++	-	++
	I ₃ -24	-	++	++	++	+	+	++	++	++	++	+	++
	I ₄ -01	++	++	++	+	+	+	++	++	++	-	-	-

	I ₄ -02	++	++	++	+	+	+	++	++	++	-	-	-
	I ₄ -03	-	++	++	-	-	-	++	++	++	-	-	-
[0066]	I ₄ -04	-	++	++	+	-	+	++	++	++	-	-	-
	I ₄ -05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	I ₄ -06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0067] 表 2 列出了本发明通式 (I) 所示的 N³- 取代苯基脲嘧啶类部分化合物对盆栽试材植株芽前土壤处理和芽后茎叶处理的抑制效果。

[0068] 在 75g ai/ha 的剂量下苗前土壤处理时,对双子叶杂草苘麻表现出 80% 以上除草活性的化合物有 :I₁-02、I₂-03、I₃-02、I₃-10、I₃-18、I₄-01、I₄-02。

[0069] 在 75g ai/ha 的剂量下苗前土壤处理时,对双子叶杂草藜表现出 80% 以上除草活性的化合物有 :I₁-02、I₃-01、I₃-02、I₃-10、I₃-14、I₃-16、I₃-20、I₃-21、I₃-22、I₃-23、I₃-24、I₄-01、I₄-02、I₄-03、I₄-04。

[0070] 在 75g ai/ha 的剂量下苗前土壤处理时,对双子叶杂草凹头苋表现出 80% 以上除草活性的化合物有 :I₁-02、I₂-03、I₃-01、I₃-02、I₃-10、I₃-14、I₃-16、I₃-18、I₃-20、I₃-21、I₃-22、I₃-23、I₃-24、I₄-01、I₄-02、I₄-03、I₄-04。

[0071] 在 75g ai/ha 的剂量下苗前土壤处理时,对单子叶杂草马唐表现出 80% 以上除草活性的化合物有 :I₃-01、I₃-02、I₃-10、I₃-14、I₃-18、I₃-20、I₃-21、I₃-24。

[0072] 在 75g ai/ha 的剂量下苗前土壤处理时,对单子叶杂草稗草表现出 80% 以上除草活性的化合物有 :I₃-02、I₃-10、I₃-14、I₃-20。

[0073] 在 75g ai/ha 的剂量下苗前土壤处理时,对单子叶杂草狗尾草表现出 80% 以上除草活性的化合物有 :I₃-01、I₃-02、I₃-10、I₃-14、I₃-20、I₃-21。

[0074] 在 75g ai/ha 的剂量下芽后茎叶处理时,对双子叶杂草苘麻表现出 80% 以上除草活性的化合物有 :I₁-01、I₁-02、I₁-05、I₁-06、I₂-02、I₂-03、I₂-04、I₂-05、I₃-01、I₃-02、I₃-03、I₃-04、I₃-06、I₃-08、I₃-09、I₃-10、I₃-11、I₃-14、I₃-16、I₃-17、I₃-18、I₃-19、I₃-20、I₃-21、I₃-22、I₃-23、I₃-24、I₄-01、I₄-02、I₄-03、I₄-04。

[0075] 在 75g ai/ha 的剂量下芽后茎叶处理时,对双子叶杂草藜表现出 80% 以上除草活性的化合物有 :I₁-01、I₁-02、I₂-02、I₂-03、I₂-04、I₂-05、I₃-01、I₃-02、I₃-03、I₃-04、I₃-06、I₃-08、I₃-09、I₃-10、I₃-11、I₃-14、I₃-16、I₃-17、I₃-18、I₃-19、I₃-20、I₃-21、I₃-22、I₃-23、I₃-24、I₄-01、I₄-02、I₄-03、I₄-04。

[0076] 在 75g ai/ha 的剂量下芽后茎叶处理时,对双子叶杂草凹头苋表现出 80% 以上除草活性的化合物有 :I₁-01、I₁-02、I₁-05、I₁-06、I₂-02、I₂-03、I₂-04、I₂-05、I₃-01、I₃-02、I₃-10、I₃-14、I₃-16、I₃-17、I₃-18、I₃-20、I₃-21、I₃-22、I₃-23、I₃-24、I₄-01、I₄-02、I₄-03、I₄-04。

[0077] 在 75g ai/ha 的剂量下芽后茎叶处理时,对单子叶杂草马唐表现出 80% 以上除草活性的化合物有 :I₂-03、I₃-02、I₃-10、I₃-20、I₃-21、I₃-23、I₃-24。

[0078] 在 75g ai/ha 的剂量下芽后茎叶处理时,对单子叶杂草稗草表现出 80% 以上除草活性的化合物有 :I₂-03、I₃-02、I₃-10、I₃-20。

[0079] 在 75g ai/ha 的剂量下芽后茎叶处理时,对单子叶杂草狗尾草表现出 80% 以上除

草活性的化合物有 :I₂-03、I₃-02、I₃-10、I₃-20、I₃-21、I₃-23、I₃-24。